

⑧ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑨ 公開 昭和63年(1988)12月16日

H 01 B 5/16

B 32 B 7/02

C 08 K 27/18

C 08 K 3/04

C 09 D 5/24

104

CAH

CAH

PQW

7227-5E

6804-4F

J-6762-4F

A-6845-4J

6845-4J

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑩ 発明の名称 導電性複合フィルム

⑪ 特 願 昭62-144375

⑫ 出 願 昭62(1987)6月10日

⑬ 発 明 者 柏 崎 茂

茨城県日立市日高町5丁目1番1号 日立電線株式会社電線研究所内

⑭ 発 明 者 小 西 史 郎

茨城県日立市日高町5丁目1番1号 日立電線株式会社電線研究所内

⑮ 出 願 人 日立電線株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目1番2号

⑯ 代 理 人 弁理士 薄田 利幸

明 細 書

1. 発明の名称 導電性複合フィルム

2. 特許請求の範囲

- (1) カーボンブラック及び/または黒鉛を分散状態に含有する高分子フィルムに導電性高分子化合物層を生成させてなることを特徴とする導電性複合フィルム。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、導電性複合フィルムに関するものであり、特に機械的特性の優れた高分子フィルムと電導度特性の優れた導電性高分子化合物層を巧みに組み合わせた構成になる新規な複合フィルムを提供することを目的とするものである。

本発明による導電性複合フィルムは、例えば開閉器、スイッチ、遮断材などのような導電性材料として、蓄電系、バッテリーなどにおける電極材として、半導体素子として、あるいは太陽電池などの光電変換素子として広範な技術分野において利用される。

〔従来技術〕

従来、導電性高分子化合物としては、ポリアセチレン、ポリパラフェニレン、ポリパラフェニレンビニレン、ポリパラフェニレンスルフィド、ポリピロール、ポリチエニレン、ポリチオフェン、ポリピリダジンなどの多数が知られており、これらの重合体は、ドーピング（高分子化合物の酸化、還元）をすると、通常 $1 \sim 1,000 \text{ s/cm}$ の電導度活性を示すようになる。これらの導電性高分子化合物は、各種公知の方法で容易に合成される。例えばポリピロールの場合は、ピロールの有機溶媒溶液に、 BF_4^- 、 AsF_6^- 、 PF_6^- 、 SbF_6^- 、 SbCl_6^- 、 PF_6^- 、 ClO_4^- 、 HSO_4^- 、 SO_4^{2-} などのアニオンを含む、例えばテトラブチルアンモニウムパークロレートなどの塩を加えて電解を行うと、 ClO_4^- イオンがピロールの重合体にドーピングされた状態で陽極上にフィルム状に生成する。

また "Chem. Soc., Chem. Commun." 誌、1984年、第1015～1018頁に所載の Marco A De

Paol 著の論文には、ポリピロールとポリ塩化ビニル樹脂からなる複合フィルムについて記載されている。

【発明が解決しようとする問題点】

このように導電性高分子化合物は、種々の方法により容易に得ることができるが、しかしまた実用上満足とある方法に達してゐるものは少ない。その主要な原因は、前者の方法による場合は、得られる導電性高分子化合物のフィルムに伸びが少なく、機械的特性に劣り、また後者の方法による場合は、電解酸化に長時間を要し、得られるフィルムの厚さも制限されるという問題があった。

【問題点を解決するための手段及び作用】

本発明者らは上述した従来技術における諸問題を解決すべく鋭意研究し、導電性高分子化合物について種々検討した結果、優れた機械的特性と導電性を有する新規な複合フィルムを完成し、本発明をなすに至ったものである。すなわち本発明は、カーボンブラック及び／または黒鉛を分散状態に含有する高分子フィルムに導電性高分子化合物層

ゴム、エチレン-酢酸ビニルエラストマー、スチレン-ブタジエンゴム、ブタジエンゴム、アクリルゴム、クロロスルホン化ポリエチレンゴム、塩素化ポリエチレンゴム、シリコンゴム、エポキシヒドロリンゴム、四弗化エチレン-プロピレンゴム、ウレタンゴム、天然ゴム、イソプレングム、多硫化ゴム、ニトリル-イソプレングムなどの天然あるいは合成のゴム類がある。これらは、適宜2種以上をブレンドしてもよく、また各種の配合剤が添加されていてもよい。

本発明において最も特徴とする一つは、これらの高分子物質に、微粒子状のカーボンブラック及び／あるいは黒鉛を混練し、成形してフィルム状態としたものを用いることである。

カーボンブラックとしては、「Vulcan XC-12」、「Ketjenblack EC」、「アセチレンブラック」、「Conductex 880」、「Monarch 880」など多数市販品があり、本発明のため使用することができる。また黒鉛としては、天然黒鉛あるいは人造黒鉛のいずれも本発明のため使用することができる。

を生成させてなることを特徴とする導電性複合フィルムである。

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明における高分子フィルムの素材としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブチレン、ポリメチルペンテン、ポリアミド系樹脂、ポリオキシメチレンなどのポリエーテル系樹脂、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリエチレンオキサライドなどのポリエステル系樹脂、二酢酸セルローズ、三酢酸セルローズ、ニトロセルローズなどのセルローズ系樹脂、エチレン-アクリル酸アイオノマー、ポリスチレン、エチレン-アクリル酸エチルコポリマー、ポリメタクリル酸メチル、ポリウレタン、ポリビニルアルコール、ポリ酢酸ビニル、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリ塩化ビニリデン、ポリビニルアセタール、ポリカーボネート、シリコン樹脂、エポキシ樹脂、ポリアミド、ポリイミドなどのプラスチックやあるいはクロロブレンゴム、エチレン-プロピレンゴム、ニトリルゴム、ブチル

所望により、これらカーボンブラックや黒鉛を適宜選択し、均一に混合することにより、各種の特性のものを得ることができる。カーボンブラックや黒鉛の粒径としては、比較的微小な、例えば0.5~3 μ m、さらに好ましくは5~50nm μ m（ナノメートル）程度のものが使用される。

これらの高分子物質にカーボンブラックや黒鉛を混合する割合は、高分子物質100重量部あたり1~100重量部、好ましくは5~40重量部である。そして上記の高分子物質とカーボンブラックや黒鉛からなる組成物には、フィルムへの成形性や導電性フィルムの電気特性の向上のために所望によりさらに加工助剤、充填剤、安定剤などを適宜添加することができる。

次にその組成のいくつかを例示する。

組成例1

ポリ酢酸ビニル（100重量部）にアセチレンブラック（20）を配合したもの。

組成例2

ポリ塩化ビニル(100)にケッチェンブラックEC(5)、可塑剤DOP(30)および三塩基性硫酸鉛(2)を配合したもの。

組成例3

塩素化ポリエチレン(塩素量40%) (100)にアセチレンブラック(20)および炭酸カルシウム(3)を配合したもの。

このようにして調合した組成物をフィルム状に成形する方法は、種々公知であり、例えば溶液キャスト法、加熱圧縮法、スピンコート法などの方法があり、それらにより得られたフィルム状体は、本発明における高分子フィルムとして使用することができる。

上記の方法のうち、有機溶剤を使用する場合には、有機溶剤としては、例えばメタノール、エタノール、プロパノールなどのアルコール系溶剤、酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル系溶剤、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、アセトン、シクロヘキサノンなどのケトン系溶剤、テトラヒドロフラン、ジオキサンなどのエーテル

系溶剤、トルエン、キシレンなどの芳香族系溶剤など、各種の溶剤があり、選択した高分子物質に対応して適宜選択し、あるいは2種以上を組合せて使用することができる。

そしてこの成形時に得られるフィルムの厚さが決まり、その厚さはそれぞれの複合フィルムの用途によるが、通常は0.05~1.0mm程度の厚さのものである。

次に以上のごとくして得られた高分子フィルムには、電気化学的に導電性高分子化合物の層を生成させる、すなわち、導電性高分子化合物を生成するモノマーを電解質溶液中で電気化学的に重合させ、高分子フィルム上に層状に析出させるのである。これは、本発明の他の特徴の一つである。

そしてこのモノマーとしては、ピロール、N-アルキルピロール、N-アリールピロール、炭素原子がモノアルキル置換され、またはジアキル置換されたピロール、炭素原子がモノハロゲン置換され、またはジハロゲン置換されたピロールなどがあり、置換されたピロールとしては、例えば3,

4-ジアルキルピロール、3, 4-ジアリールピロール、3-アルキル-4-アリールピロール、3-アリール-4-アルキルピロール、特に炭素原子数1~4のアルキル基、フェニル基やトリル基、キシリル基などのアリール基、クロル置換した3, 4-ジクロロピロールなどがあり、また上述した各種のピロールと共に重合させるべくモノマーとして、例えばアセチレンのごときアルキン、オリゴフェニレン、アセナフテン、フェナントレンもしくはテトラセンなどのごとき多環芳香族化合物、その他5員及び/または6員の複素環式芳香化合物、さらに他の異環芳香族化合物、特に環系中に1~3個の異種原子を含有し、かつ該異種原子もしくは環状炭素原子で、例えばアルキル基、特に炭素原子数1~6個の炭素原子を有するアルキル基によって置換された異環芳香族化合物などがある。特にモノマーとして好適な異環芳香族化合物の例は、フラン、チオフェン、チアゾール、オキサゾール、チアジアゾール、イミダゾール、ピリジン、3, 5-ジメチルピリジン、ピラジン、

及び3, 5-ジメチルピラジンである。特にモノマーとしては、5員の異環芳香族化合物、例えばフラン、チオフェン、チアゾール、チアジアゾールが有利である。ピロールを他のモノマーと共に使用する場合には、ピロールと他のモノマーとの重量比は広い範囲内で例えば1:99~99:1の範囲内の量で変えることができる。好ましくはこのようなモノマー混合物は、ピロールと他のモノマーの和に対して高々20~90重量%及び他のモノマー80~10重量%を含有する。

高分子フィルム上にこれらの導電性高分子化合物を析出させるには、ピロール及び場合によってはピロールとモノマーとを電解質溶液中で適当な導電性塩の存在下に陽極酸化し、かつその際に重合させ、層状に析出させるのである。この場合モノマー濃度は、通常溶剤1mlあたり約0.1molである。この電解質溶剤としては、モノマー及び/または導電性塩を溶解することができる極性有機溶剤を使用することができる。水と混合可能

な有機溶剤を使用する場合には、導電率を高めるために少量の水、一般に有機溶剤に対して1重量%の水を添加することができる。有効な電解質有機溶剤は、例えばアルコール、エーテル、例えば1, 2-メトキシエタン、ジオキサン、テトラヒドロフラン及びメチルテトラヒドロフラン、アセトン、アセトニトリル、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、塩化メチレン、N-メチルピロリドン、及びプロピレンカルボネート、同様にこれらの溶剤の混合物あるいはまたエチレングリコール、プロピレングリコール、またはテトラヒドロフランから誘導されるポリグリコールポリブチレングリコール、またはエチレンオキシド/プロピレンオキシド共重合体、及び米国特許第3, 574, 072号明細書に記載されているような水性電解質系である得る。

さらに上記の導電性塩としては、使用されるモノマーあるいはコモノマーの電気化学的重合を生じさせる公知のかつ慣用のイオン性もしくはイオン可能な化合物、特に酸化性の強酸または酸性基

化合物の陰イオンがあり、 $C_6H_5COO^-$ 陰イオンや場合によりアルキル基で置換された芳香族スルホン酸の陰イオンがある。特に好ましいものは、ベンゼンスルホン酸陰イオンやトリレート陰イオンを含有する導電性塩である。さらに他の導電性塩の例は、酸性基を有する芳香族化合物は、さらにニトロ基で置換されていてもよく、例えばニトロフェノール、ニトロ基が置換された芳香族カルボン酸、及びニトロ基が置換された芳香族スルホン酸の塩があり、特にニトロ、ジニトロ、トリニトロフェノール、あるいはニトロ、ジニトロ、トリニトロ安息香酸、あるいはニトロ、ジニトロ、トリニトロベンゼンスルホン酸などがある。

上記の導電性塩の添加量は、電解質溶液1ℓあたり一般には0.001~1モル、特に0.01~0.1モル程度である。

以上のごとくして、高分子フィルム上にこれらの導電性高分子化合物層を析出させるには、隔膜を備えたあるいは備えていない電解槽中に陰極及

を有する、場合によりアルキル基及び/またはニトロ基で置換された芳香族化合物の陰イオンを有するものを使用することができる。有効な導電性塩は、陽イオンとしてアルカリ金属陽イオン、特に Li^+ 、 Na^+ もしくは K^+ 、 NO^+ 及び NO_2^+ 、または特に重炭酸及び炭酸、例えば R_4N^+ 及び R_4R^+ （該式中、基Rは個別に水素原子、低級アルキル基、脂環式基、芳香族基等）のオニウム陽イオンを含有する塩であり、この種の陽イオンの例としてはテトラメチルアンモニウム陽イオン、テトラエチルアンモニウム陽イオン、トリ-n-ブチルアンモニウム陽イオン、テトラ-n-ブチルアンモニウム陽イオン、トリフェニルホスホニウム陽イオン、及びトリ-n-ブチルホスホニウム陽イオンなどがある。他の有効な導電性塩は陰イオンとして特に BF_4^- 、 AsF_4^- 、 AsF_6^- 、 SbF_6^- 、 $SbCl_6^-$ 、 PF_6^- 、 ClO_4^- 、 HSO_4^- 、 SO_4^{2-} などのアニオンを含む塩である。さらに他の導電性塩としては、酸性基を有する芳香族化

び陽極としてのカーボンブラック及び/あるいは黒鉛を含有する導電性化した高分子フィルムを配置し、槽内に電解質溶液及び前記モノマーあるいは前記モノマーと前記コモノマーを所望の濃度に溶解して収容し、さらに外部直流電源を陰極及び陽極に接続して陽極酸化処理を行うことにより実施することができる。印加する電源の条件は、実施者が適宜定めることができる。陽極酸化の進行と共に高分子フィルム上には、前記モノマーあるいは前記モノマーと前記コモノマーが重合して析出する。従って高分子フィルムを連続して移動させつつこの陽極酸化を実施すれば、長大な高分子フィルム上に連続した導電性高分子化合物層を形成させることができる。

このようにして製造された複合フィルムは、新鮮な溶剤で洗浄、乾燥したのち、裁断あるいは巻回して、所期の用途に適した形態にすることができる。この複合フィルムにおける導電性高分子化合物層上には、電導度の長期安定化のために所望によりプラスチックやゴムなどの高分子フィル

特開昭63-308807(5)

ムを被覆あるいは設置させてもよい。いずれの形態のものであっても、導電性高分子化合物層には、適宜任意の形態の電極材料を被合し、電極を設けて電力の入力部とすることができる。

【実施例】

以下、本発明をその実施例及び比較例に基づいて詳細に説明する。

実施例1

アセチレンブラック5重量%を分散、混入させたポリ塩化ビニル樹脂をテトラヒドロフランに溶解し、この溶液をスピンコートにより白金電極上に塗布し、厚さ30 μ mの皮膜を形成させた。

この電極材を電解槽中に収容されているピロールとテトラエチルアンモニウムフルオロボレートを含むアセトニトリル溶剤中に浸漬し、この電極を飽和カロメル電極に対して1.2Vの定電位に保ち、ピロールの電解酸化重合を行った。電解を2クローン/cm²まで行い、白金電極のアセチレンブラック含有ポリ塩化ビニル樹脂層上にポリピロール層を形成させた。

このようにして得られた複合フィルムを「試料1」とする。

比較例1

実施例1において、白金電極上にカーボンブラック含有ポリ塩化ビニル樹脂の皮膜を形成させずにピロールの電解酸化重合を行った以外は、実施例1の場合と同様に実施し、複合フィルムを調整した。この複合フィルムを「比較試料1」とする。

比較例2

実施例1において、カーボンブラック含有ポリ塩化ビニル樹脂に代え、カーボンブラックを含有しないポリ塩化ビニル樹脂を使用した以外は、実施例1の場合と全く同様に実施して、複合フィルムを調整した。この複合フィルムを「比較試料2」とする。

以上のごとくして調整した各試料について、隔極電解に要した時間、試料の電導度、引っ張り強さ、及び伸びを比較したところ、第1表に示されているごとき結果が得られた。

第 1 表

試 料	電 解 に 要 した 時 間 (分)	電 導 度 (s/cm)	引 っ 張 り 強 さ (MPa)	伸 び (%)
試 料 1	12	1.8×10	28	25
比較試料1	8	2.0×10	35	4
比較試料2	35	5×10^{-1}	8	20

第1表に示されたごとく、本発明による複合フィルム、試料1は比較試料1及び2に比較して高い電導度、大きな引っ張り強さ、さらにかなり大きな伸びを呈することが明らかであり、本発明の効果が具体的に示された。

【発明の効果】

以上詳細に説明したように、本発明による導電

性複合フィルムは、容易な方法により得られ、しかも高い電導度を維持しつつ大きな引っ張り強さと伸びを呈するので、導電性フィルムとして広範な用途に適用され得、その工業的価値はきわめて大きいものである。

代理人 弁理士 海 田 利



PUB-NO: JP363308807A
 DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 63308807 A
 TITLE: CONDUCTIVE COMPOUND FILM

PUBN-DATE: December 16, 1988

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

KASHIWAZAKI, SHIGERU

KONISHI, SHIRO

US-CL-CURRENT: 430/96

INT-CL (IPC): H01B 5/16; B32B 7/02; B32B 27/18; C08K 3/04; C08K 3/04; C09D 5/24

ABSTRACT:

PURPOSE: To obtain a conductive compound film by creating a conductive high molecular compound layer in a high molecular film which contains carbon black and/or graphite in the dispersed condition.

CONSTITUTION: Polyether resin such as polyethylene, etc., polyester resin such as polyethylene terephthalate, etc., cellulosic resin such as cellulose diacetate, etc., plastic such as polyamide, etc., synthetic resin such as butyl rubber, etc., or natural rubber is used as a high molecular film raw material. For carbon black, either natural one or artificial one will do and grain diameter of $5 \sim 50 \mu\text{m}$ is selected and the rate of mixture to high molecular substance is determined as about $5 \sim 40$ by weight to 100 of high molecular substance by weight. Further processing assistant, filler, stabilizer, etc. are added properly by request. By this constitution, a compound film provided with mechanical characteristic and conductivity can be obtained.

L1: Entry 1 of 1

File: DWPI

Dec 16, 1988

DERWENT-ACC-NO: 1989-035639

DERWENT-WEEK: 198905

COPYRIGHT 2001 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Electroconductive complex film - comprises polymer matrix contg. dispersed carbon black or graphite, supporting electroconductive polymer layer

PRIORITY-DATA: 1987JP-0144375 (June 10, 1987)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
JP 63308807 A	December 16, 1988	N/A	005	N/A

INT-CL (IPC): B32B 7/02; B32B 27/18; C08K 3/04; C09D 5/24; H01B 5/16

ABSTRACTED-PUB-NO: JP63308807A

BASIC-ABSTRACT:

Electroconductive complex film consists of a base polymer film consisting of a polymer matrix and carbon black and/or graphite powder dispersing in the polymer matrix, and an electroconductive polymer layer on the surface of the base polymer film.

Polymer matrix for the base, e.g., consists of polyethylene, polypropylene, polybutene, polyamide, polyoxymethylene, polyethyleneterephthalate, nitrocellulose, ethylene-acrylic acid ionomer, polystyrene, polymethylmethacrylate, polyurethane, polyvinylalcohol, polyvinylidene chloride, polycarbonate, polyimide, butyl rubber, silicone rubber or natural rubber, etc. The electroconductive polymer layer is e.g., produced by anodic electrolysis in the presence of pyrrole, N-alkylpyrrole, N-arylprrrole, etc., and opt. a monomer such as thiophene, thiazole, oxazole, etc.

USE/ADVANTAGE - Excellent electroconductivity and mechanical strength. Suitable as a material for switches, battery electrodes, semiconductor element, solar battery, etc.

Best Available Copy